# Reduktions- und Oxydationsversuche mit neuen diarylierten Aldehyd-azo-semicarbazonen.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Kennziffer D 30

vorgelegt von
Horst Hillenbrand
Frankfurt am Main

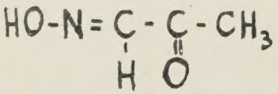
1954

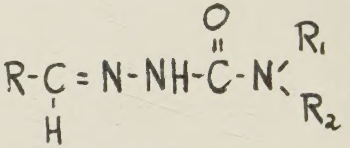
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

## Zusammenfassung:

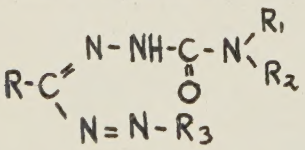
W. BORSCHE zeigte, dass Isonitrosoaceton mit Diazoniumsalzen kuppelt. Unter Stickstoffabspaltung entsteht aus dem Kupplungsprodukt das Oxim des entsprechend substituierten $\alpha$,ß-Diketons.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten aromatischer Aldehyd-semicarbazone gegenüber Diazoniumsalzlösungen untersucht. Beide Verbindungsklassen, Isonitrosoaceton (I) und Aldehyd-semicarbazon (II), besitzen ähnlich gebaute funktionelle Strukturelemente und sind bis zu einem gewissen Grade vergleichbar:


I


II

Es zeigte sich, dass nur in 4-Stellung diarylsubstituierte Aldehyd-semicarbazone bei der Kupplung mit Diazoniumsalzen definierte Körper liefern. Es entstehen schön kristalline, mehr oder weniger intensiv rot gefärbte Substanzen, die von uns entsprechend ihrer Bildungsweise als Aldehyd-azo-semicarbazone bezeichnet werden. Folgende in 4-Stellung disubstituierte Semicarbazide wurden dargestellt: 4.4-Diphenyl-, 4-Phenyl-4-ß-naphthyl- und 4.4-ß.ß-Dinaphthyl-semicarbazid. Durch Variation der Aldehydkomponenten und Kupplung mit verschiedenen Diazoniumsalzen konnten eine ganze Anzahl neuer Aldehyd-azo-semicarbazone dargestellt werden. Ihre allgemeine Formel ist:



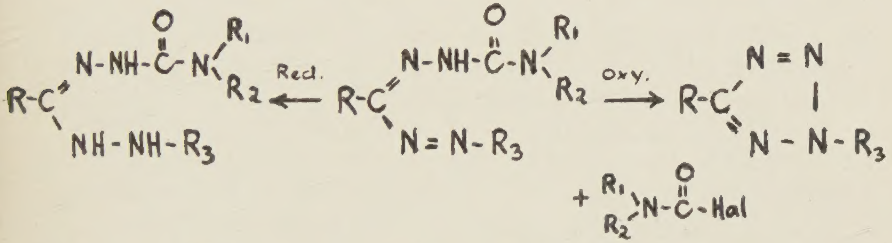
R = Alkyl-, Aryl-

$\left.\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}\right\}$ = aromat. Reste

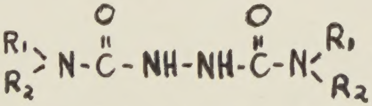
Die Verwandtschaft der Aldehyd-azo-semicarbazone mit den Formazylverbindungen kommt in gemeinsamen Reaktionen beider Körperklassen zum Ausdruck:

Beide Substanzklassen bilden mit Schwermetallsalzen tiefgefärbte Komplexverbindungen, mit konz. Schwefelsäure zeigen beide meist dunkelblaue bis violette Halochromie und schliesslich ist ihr Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln ähnlich. Während die Reduktion der Formazane zu den Amidrazonen führt, die Hydrazidinstufe also durchschritten wird, bleibt bei den Aldehyd-azo-semicarbazonen die Reduktion auf der äusserst unbeständigen freien Hydrazidinstufe stehen, die aber durch Salzbildung stabilisiert werden kann. Einige Hydrazidin-hydrochloride konnten isoliert werden.

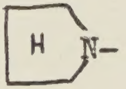
Die Oxydation, die bei den Formazanen zu den wichtigen Tetrazoliumsalzen führt, lässt aus den hier untersuchten Azo-semicarbazonen substituierte Tetrazole unter gleichzeitiger Abspaltung von Diaryl-carbaminsäure-halogenid entstehen:

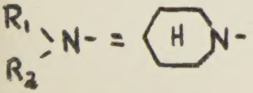
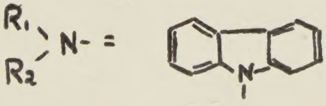



Versuche zur Darstellung weiterer in 4-Stellung durch aliphatische und cyklische Reste disubstituierter Semicarbazide aus entsprechend substituierten Carbaminsäurechloriden und Hydrazinhydrat führten zu einer Reihe bisher unbekannter Derivate des Hydrazodicarbonamids:



Dargestellt wurden:

$R_1 = C_2H_5-$, $R_2 = C_2H_5-$ ; $R_1$, $R_2$ $N- =$  ;

 und 

## Lebenslauf.

Am 10. November 1926 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Hillenbrand und seiner Ehefrau Louise, geb. Hofmann, in Frankfurt am Main geboren.

Nach Besuch der Volksschule von 1933 bis 1937 wurde ich in die Musterschule, Oberrealschule, in Frankfurt am Main aufgenommen, die ich 1943 wegen Einberufung zum Wehrdienst mit dem Reifevermerk verliess. Nach Entlassung aus amerikanischer Kriegsgefangenschaft im August 1945 nahm ich an einem Reifeprüfungslehrgang für Kriegsteilnehmer an der Liebig-Oberrealschule in Frankfurt teil, der von Anfang des Jahres 1946 bis zur Mitte des gleichen Jahres dauerte und mit der Reifeprüfung abschloss.

Im SS 1947 begann ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main das Studium der Chemie. Zu Anfang des WS 1949/50 bestand ich die Vordiplomprüfung für Chemiker. Die vorliegende Arbeit fertigte ich unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. W. Ried in der Zeit vom SS 1951 bis WS 1953/54 an. Im SS 1952 bestand ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Herzlich danken möchte ich auch an dieser Stelle meinem verehrten Doktorvater Herrn Privatdozent Dr. W. Ried für die Ueberlassung des Themas, seine stete Hilfsbereitschaft und seine wertvollen Ratschläge und Anregungen.

1. Referent: Privatdozent Dr. W. Ried

2. Referent: Prof. Dr. Th. Wieland

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 7. 1954

und 21. 7. 1954

54/36 x' 1